

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-292978

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 J 3/12		C 0 8 J 3/12 Z
C 0 8 F 6/14		C 0 8 F 6/14
C 0 8 L 57/00		C 0 8 L 57/00
// (C 0 8 L 57/00		
28: 04		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-93383	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成10年(1998)4月6日	(72)発明者	河原 英昭 大阪府泉大津市条南町4-17-206
		(72)発明者	鈴木 保之 大阪府和泉市いぶき野2-23-9
		(72)発明者	吉野 文夫 大阪府和泉市いぶき野2-4-11
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 樹脂粉末の製造方法および樹脂粉末

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、樹脂粒子同士の融着、乾燥室壁面への樹脂付着が少なく、水への再分散性が良好である樹脂粉末およびその製造方法にある。

【解決手段】 本発明は、合成樹脂水性エマルジョンをバルス衝撃液乾燥装置で乾燥し粉末樹脂とすることを特徴とする樹脂粉末の製造方法及びその樹脂粉末を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂水性エマルジョンをバルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末化することを特徴とする樹脂粉末の製造方法。

【請求項2】 バルス衝撃波乾燥装置の乾燥室内の温度が40～80℃であることを特徴とする請求項1記載の樹脂粉末の製造方法。

【請求項3】 合成樹脂水性エマルジョンがポリビニルアルコールあるいはメタクリルホルム酸塩のホルマリン縮合物より選ばれたいずれか1種以上の保護コロイドを樹脂固形分中に1～30重量%含有する請求項1～2記載の樹脂粉末の製造方法。

【請求項4】 合成樹脂水性エマルジョンをバルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末化することにより得られる樹脂粉末。

【請求項5】 合成樹脂水性エマルジョンがポリビニルアルコールあるいはメタクリルホルム酸塩のホルマリン縮合物より選ばれたいずれか1種以上の保護コロイドを樹脂固形分中に1～30重量%含有する請求項3記載の樹脂粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粉末樹脂粒子の融着のない、壁面への付着のない、水再分散性に優れた樹脂粉末の製造方法に関するものであり、更に詳しくは合成樹脂水性エマルジョンをバルス衝撃波乾燥装置で乾燥し樹脂粉末を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境保護の対策として、コーティング材料や各種添加剤等に用いられる合成樹脂は、無公害、省資源で作業性等の観点から溶剤系樹脂より水分散型樹脂や水溶性樹脂等の合成樹脂水分散体に移行しつつある。これら合成樹脂水分散体のうち、加水して攪拌混合することにより、容易に水に分散する粉末樹脂は水分散性樹脂粉末と呼ばれる。この水分散性樹脂粉末は使用する直前に加水するため、従来の合成樹脂水分散体と比べ、輸送コストの低減、包装が簡単で輸送しやすい、貯蔵安定性が良好であり凍結の心配がない、使用後に包装容器の廃棄処理がしやすい、などの特徴を有している。

【0003】 通常、水分散性樹脂粉末は、合成樹脂水性エマルジョンを乾燥粉末化することにより製造されている（故に水分散性樹脂粉末と呼ばれる）。乾燥樹脂粉末化方法は種々あり、例えば噴霧乾燥法、凍結乾燥法、減圧乾燥法等が挙げられるが、一般に生産性などの観点から合成樹脂水性エマルジョンを乾燥中に噴霧分散させ、該熱風で搬送しながら急速に乾燥して粉体を得る噴霧乾燥法が広く採用されている。噴霧乾燥法は、熱風で水分を蒸発させて乾燥する性質上、噴霧乾燥装置の熱風温度を低く（100℃以下）すると水分の蒸発効率が

低下、生産性が著しく悪化するため、効率良く乾燥するためには熱風温度が最低でも100℃（好ましくは120℃）以上必要であるとされている。従って、この方法では、ガラス転移温度の低い樹脂だと乾燥装置壁面に付着しやすく粉末が得られない、樹脂粒子の溶融・融着により水再分散性などの特性が著しく劣る等の欠点を有していた。

【0004】 この様な噴霧乾燥時の熱による樹脂粒子同士の融着を防ぐ方法としては保護コロイドと呼ばれる水溶性の天然あるいは合成高分子化合物を添加する方法が知られている。例えば、特公昭46-12907号公報には、合成樹脂水性エマルジョンに保護コロイドとしてポリビニルアルコールを添加し、噴霧乾燥する方法が提案されている。また、メタクリル酸等の水溶性高分子を添加し乾燥する方法等が数多く提案されている。しかしながら、樹脂粒子同士の融着を防ぎ良好な水再分散性等を發現するためにはこれら水溶性高分子を多量に添加する必要性があるため、本来の合成樹脂水性エマルジョンの特性を損ね、特に耐水性が不良になるという欠点を有していた。

【0005】 更に、特開平5-194681号公報や特開7-187741号公報には、アルカリ可溶性の乳化重合体のシェルと水不溶性の乳化重合体のコアよりなるコア・シェル粒子構造を有する重合体粉末の製造方法が提案されているが、このような特定の粒子構造を有する重合体粉末においても特にガラス転移温度の低い重合体の粉末化が困難であるという欠点を有していた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、樹脂粒子の融着のない、乾燥装置壁面への付着のない合成樹脂水性エマルジョンを効率的に乾燥し樹脂粉末を製造する方法及び水再分散性に優れた樹脂粉末を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、合成樹脂水性エマルジョンをバルス衝撃波乾燥装置で乾燥することにより樹脂粒子同士の融着あるいは乾燥装置壁面への樹脂付着も少なく、更に水への再分散性が良好な樹脂粉末が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】 即ち、本発明は、合成樹脂水性エマルジョンをバルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末樹脂とすることを特徴とする樹脂粉末の製造方法、好ましくはバルス衝撃波乾燥装置の乾燥室内の温度が、40～80℃であること、好ましくは合成樹脂水性エマルジョンがポリビニルアルコールあるいはメタクリルホルム酸塩のホルマリン縮合物より選ばれたいずれか1種以上の保護コロイド

3

を樹脂固形分中に1〜30重量%含有すること、好ましくは合成樹脂水性エマルジョンが、乳化重合により製造され、いわゆるアクリル（スチレン）合成樹脂水性エマルジョン、酢酸ビニル合成樹脂水性エマルジョン、エチレン酢酸ビニル合成樹脂水性エマルジョンおよびSBR等のラテックス等であること、該樹脂粉末の製造方法により得られる樹脂粉末を提供するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるパルス衝撃波乾燥装置は、例えば特公平6-33939号公報や米国特許第4708159号公報等に記載されている乾燥装置で、低温で瞬時に乾燥することを特徴とする乾燥装置である。

【0010】該装置は、被乾燥物を乾燥機内へ供給するための定量ポンプ装置、熱源であるパルス燃焼器装置、アトマイザー（噴霧器）装置、燃焼室を冷却するために供給される（二次）空気用のコンプレッサー装置、被乾燥物が乾燥される乾燥室装置、乾燥粉末を捕集するサイクロン装置およびバックフィルター装置等の装置により構成されており、必要に応じて例えばエアーシューパーと呼ばれる如くの壁面へ乾燥空気を吹き付けることにより乾燥物の壁面付着を抑制する付帯装置を装備することも可能であるし、また、乾燥室内の温度を更に低下せしめるための冷却用冷風を乾燥室等へ導入する装置を装備することも可能である。

【0011】パルス燃焼器装置は、燃焼室内で燃料を毎秒数十回〜数千回にわたって脈動的に爆発（パルスを生ず）せしめることによる極めて燃焼効率の高い燃焼器装置であり、単なる熱に加え、パルス衝撃波（音波、圧力波）を生ぜしめることができる。このパルス衝撃波が、被乾燥物のまわりの空気層に衝撃を与えることにより、内部の水分を表面に導き出し、表面で熱エネルギーにより瞬時に水が蒸発する。このようにパルス衝撃波、音波、圧力波および熱エネルギーの働きを組み合わせて利用できるパルス燃焼器装置による乾燥は、熱エネルギーのみに頼る従来の噴霧乾燥法に比べて低温で、しかも瞬時に効率よく乾燥、粉末化が可能である。

【0012】本発明の合成樹脂水性エマルジョンとは、水中で重合性不飽和単量体群を乳化重合せしめて得られる合成樹脂水性分散体である。その樹脂固形分は、好ましくは20〜70重量%である。

【0013】本発明の合成樹脂水性エマルジョンは、特に限定されるものではなく乳化重合により製造される公知慣用の樹脂が使用可能であり、いわゆるアクリル（スチレン）合成樹脂水性エマルジョン、酢酸ビニル合成樹脂水性エマルジョン、エチレン酢酸ビニル合成樹脂水性エマルジョンおよびSBR等のラテックス等を例示し得る。勿論、合成樹脂水性エマルジョン以外の水系樹脂をブレンドあるいは複合化粒子化等の公知の方法により複

4

合化せしめた樹脂も使用可能である。

【0014】本発明に使用される合成樹脂水性エマルジョンの製造方法については特に限定されるものではなく、公知慣用の方法により製造することができる。例えば、乳化剤を含有する水相中へ重合性不飽和単量体群を滴下、重合開始剤により重合せしめる方法、予め乳化剤等により重合性不飽和単量体の水分散液を調整し重合開始剤により重合せしめる方法、乳化剤の替わりに合成あるいは天然の水溶性高分子を用いる方法、カルボン酸基含有の重合性不飽和単量体群を予め重合せしめ、該酸基を中和後、残りの重合性不飽和単量体群を重合するいわゆるソープフリー乳化重合法等が挙げられる。更に、例えば、特開平5-194681号公報や特開平7-187741号公報記載のコアシェル粒子構造を有するエマルジョンの製造方法も使用することができる。

【0015】本発明に使用される重合性不飽和単量体のうち親水性官能基を有する重合性不飽和単量体としては、一つの分子内に重合性不飽和基と親水性基を併せ持つ化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸またはそのモノエステル、フマル酸またはそのモノエステル、イタコン酸またはそのモノエステル、クロトン酸、p-ビニル安息香酸などのカルボン酸基含有重合性不飽和単量体およびこれらの塩；2-（メタ）アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アリスルホン酸、スルホエテル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレートなどのスルホン酸基含有重合性不飽和単量体およびこれらの塩；ジメチルアミノエテル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエテル（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、N-メチルビニルピリジウムクロライド、（メタ）アリルエチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等の第3級または第4級アミノ基含有重合性不飽和単量体等が挙げられる。これらの親水性官能基含有重合性不飽和単量体は単独でもあるいは2種以上併用してもよい。

【0016】また、以上の親水性官能基含有重合性不飽和単量体以外の補助的な親水性官能基含有重合性不飽和単量体としては、例えば、ヒドロキシエテル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有重合性不飽和単量体、（メタ）アクリルアミド、n-メチロール（メタ）アクリルアミドなどアミド基含有重合性不飽和単量体等が挙げられ、水再分散性樹脂粉末の水再分散性を向上するため使用することができる。

【0017】上記以外に重合性不飽和単量体としては、分子内に重合性不飽和基を持つ化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、メチル（メタ）アクリ

レート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリルエステル類のアクリル系不飽和単量体;マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和二塩基酸のジエステル類、スチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロルメチルスチレン、ビニルトエン等の芳香族不飽和単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系不飽和単量体、ブタジエン、イソブレン等の共役ジオレフィン不飽和単量体、ジビニルベンゼン、エチレンジクロルジアクリレート、エチレンジクロルジメタクリレート、ジエチレンジクロルジメタクリレート、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリメチロールプロパントリルアクリレート、グリセリンジアリルエーテル、ポリエチレンジクロルジメタクリレート、ポリエチレンジクロルジメタクリレート等の多官能不飽和単量体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のビニル系不飽和単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、オクチルビニルエステル、ベオパ10、ベオパ110、ベオパ111(ベオパ:シェルクミカルカンパニー社商標)等のビニルエステル系不飽和単量体、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル系不飽和単量体、エチルアリルエーテル等のアリルエーテル系不飽和単量体、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(アクリルアクリレート)、パーフルオロアルキルメタクリレート等のハロゲン含有不飽和単量体等が挙げられる。

【0018】その他の反応性官能基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルのエポキシ基含有不飽和単量体、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のビニルシラン系不飽和単量体、アクリレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ビニルメチルケトン、ビニルブチルケトン、ダイアセトンアクリレート、アセトニトリルアクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアセトフェノン、ビニルベンゾフェノン等のカルボニル基含有不飽和単量体等が挙げられる。

【0019】また必要により、重合系不飽和単量体100重量部に対し、0-20重量部の範囲で界面活性剤

(乳化剤)を使用することができ。代表的な乳化剤を例示するに止めるとすれば、例えばアルキルサルフェート、アルカンスルフォネート、アルキルベンゼンスルフォネート、アルキルアリールポリエーテル硫酸塩、

(ジ)アルキルスルホサキシネート、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルサルフェート等のようなアニオン系乳化剤;ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック重合体等のようなノニオン系乳化剤;セチルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルビリジニウムクロリド等のようなカチオン系乳化剤;(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン硫酸アンモニウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルケニルフェニル硫酸ソーダ、ナトリウムアリールアルキルスルホサキシネート、(メタ)アクリル酸ポリオキシプロピレンスルホン酸ソーダ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート等のアニオン系反応性乳化剤;ポリオキシエチレンアルケニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(メタ)アクリロイルエーテル等のノニオン系反応性乳化剤;一般的に市販されている反応性乳化剤、例えばアクアロンHS-10、ニューフロンティアA-229E(以上第一工業製薬(株)製)、アデカリアソープSE-3N、SE-5N、SE-10N、SE-20N、SE-30N(以上旭電化工業(株)製)、AntoxMS-60、MS-2N、RA-1120、RA-2614(以上日本乳化剤(株)製)、エレミノールJ-S-2、RS-30(以上三洋化成工業(株)製)、ラテムルS-120A、S-180A、S-180(以上花王(株)製)等のアニオン系反応性乳化剤、アクアロンR-20、RN-30、RN-50、ニューフロンティアN-177E(以上第一工業製薬(株)製)、アデカリアソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40(以上旭電化工業(株)製)、RMA-564、RMA-568、RMA-1114(以上日本乳化剤(株)製)、NKエステルM-20G、M-40G、M-90G、M-230G(以上新中村化学工業(株)製)等のノニオン系反応性乳化剤等が挙げられる。

【0020】これら乳化剤のうちアニオン系およびカチオン系反応性乳化剤については、上記で述べた親水性基含有不飽和単量体として使用することも可能である。勿論これら以外の市販の乳化剤を用いることも可能であり、これらのうちの2種以上を併用することも可能である。

【0021】乳化剤以外のその他の分散安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコールおよびその誘導体(例えばメルカプト基を有するポリビニルアルコール

等)、セルロースおよびその誘導体、澱粉およびその誘導体、スチレンマレイン酸樹脂、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アクリル樹脂、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリルアミド、水溶性アクリル樹脂、メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリビニルピロリドン等の合成あるいは天然の水溶性高分子が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。中でも、ポリビニルアルコールおよびその誘導体(例えばメルカプト基を有するポリビニルアルコール等)、メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物が、乾燥した樹脂粉末の水への再分散性と耐水性が得られることから好ましい。これらの分散安定剤は、例えば、特公平1-57066号公報や特開平6-128443号公報記載のように重合中の分散安定剤として用いても良い、これらの分散安定剤の水溶液を合成樹脂水性エマルジョンに後添加する等の方法により、合成樹脂水性エマルジョンに添加することもできる。

【0022】重合開始剤としては、特に制限されないが、例えばアゾ化合物、有機過酸化物の如き各種重合開始剤、更には紫外線などの電離波等が採用されうる。具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、アゾビスイソプロピロニトリルおよびその塩酸塩、クメンハイドロパーオキシド、*tert*-ブチルハイドロパーオキシド等が挙げられる。更に、これらの過硫酸塩または過酸化物と、鉄イオンなどの金属イオンおよびナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、1-アスコルビン酸などの還元剤を組み合わせて用いる公知のドックシステム開始剤も用いることができる。

【0023】反応温度は、特に制限されず、前項記載の重合開始剤が効率良く分解あるいは解離し、重合反応を生じしめるに充分な温度範囲であれば良く、必要に応じて常圧または加圧下で重合反応が行われる。

【0024】本発明の合成樹脂水性エマルジョンは、ローターポンプ、ダイヤフラムポンプ、ペーンポンプ等合成樹脂水性エマルジョン搬送用のポンプによりバルス衝撃波乾燥装置に導入され、バルス燃焼器の燃焼ガス排出口付近で、圧力ノズル、2流体ノズル、回転ディスク式アトマイザー等のアトマイザー(噴霧器)装置により通常0.1~100 $\mu$ mに微滴化され、バルス燃焼波により乾燥、粉末化される。

【0025】得られる樹脂粉末の嵩密度あるいは粒子径は、アトマイザーの形態、圧力および回転速度等、供給される合成樹脂水性エマルジョンの濃度および粘度等により適宜調整し得る。樹脂粉末の粒子径は、得られる樹脂粉末の取り扱い上からは0.1 $\mu$ m以下が好ましい。また、水に再分散し使用するためには10 $\mu$ m以下が好ましい。

【0026】乾燥室内の温度は、バルス燃焼器の燃焼熱量、乾燥機へ供給される合成樹脂水性エマルジョン中に

含まれる水分量および温度、燃焼ガスとは別に乾燥室に導入され樹脂粉末を搬送する空気(二次空気と呼ばれる)の温度とその導入量等により適宜調整、制御され得るが、40~80℃が好ましい。乾燥室内の温度が80℃を超えると、乾燥室あるいはサイクロン装置、およびこれらを結合している配管等の壁面への樹脂付着が顕著となり目的とする樹脂粉末の捕集が困難となるばかりでなく、樹脂粒子同士の凝着が顕著となり水再分散性が得られなくなる。また、乾燥室内の温度が40℃未満では合成樹脂水性エマルジョンを十分に乾燥することが難しくなる。

【0027】乾燥された樹脂粉末は、燃焼ガスや二次空気とともにサイクロン装置やバグフィルター装置等の粉末捕集装置に送られ、樹脂粉末が捕集され製品を得る。

【0028】本発明で得られた合成樹脂粉末に、貯蔵安定性を向上せしめるため抗粘結剤を使用することもできる。ガラス転移点が比較的低い樹脂は、貯蔵中の積載等により粉末同士が粘結、凝集しブロック化することがあり、この現象の防止のため抗粘結剤を添加する方法が知られている。乾燥粉末化後の樹脂粉末に添加し均一に混合する方法、合成樹脂水性エマルジョンを乾燥する際に抗粘結剤を同時に噴霧する方法の何れも採りうるが、均一混合性と選択的な表面付着性が得られより少量で粘結防止効果が得られることから後者の方法が好ましい。

【0029】かかる抗粘結剤としては、微粒子の無機粉末が好ましく、例えば、炭酸カルシウム、クレー、無水珪酸、珪酸アルミニウム、シリカ、タルク、アルミナホワイト等が使用され得る。抗粘結剤の量は特に限定されないが、樹脂粉末100重量部に対し0.1~20重量部の範囲が好ましい。

【0030】本発明で得られた合成樹脂粉末は、例えば、PET、ナイロン、PEN、PVA、PP、PE、ST等のフィルム表面処理剤用途、繊維、紙、プラスチック、建材、壁紙、断熱材等の接着剤用途、セメント・モルタル改質剤用途、人工皮革、繊維仕上、シートやカーペット等のバックコート剤といった繊維加工剤用途、壁紙等のプラスチック、水性塗料や水性インキ用のビヒクル用途等に使用することができる。

【0031】本発明で得られた合成樹脂粉末に各種添加剤を配合することもできる。例えば、接着剤用途における粘性改良剤、保水剤、粘着付与剤、増粘剤等、塗料用バインダーや水性インキ用バインダー用途における粘性改良剤、増粘剤、顔料分散剤、安定剤、消泡剤等、繊維仕上用途におけるレベリング剤、帯電防止剤、繊維柔軟剤、増粘剤、消泡剤等、セメントやモルタル改質剤用途におけるAE剤、減水剤、保水剤、増粘剤、流動化剤、防水剤等が挙げられる。これらの添加剤はその添加剤の形態により、乾燥前の合成樹脂水性エマルジョンに添加しても良い、乾燥する際に同時に噴霧する方法、ある

いは乾燥後の合成樹脂粉末に添加する方法も可能である。

【0032】次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0033】

【実施例】本発明を以下の実施例にて詳細に説明する。本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また、文中「部」、「%」は、断りのない限り重量基準である。

【0034】合成例1（合成樹脂水性エマルジョン1の製造）

攪拌装置、温度計及び還流冷却器を備えた反応容器中に、イオン交換水81部、ネオベレックスF-25（花王（株）製のアニオン系乳化剤：ドデシルベンゼンサルホン酸ソーダ）2部、エマルゲン940（花王（株）製のノニオン系乳化剤：ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル）1.5部を仕込み、窒素気流下で75〜80℃に加熱、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.5部を仕込んだ。

【0035】次いで、ゴーセノールGL-05（日本合成化学工業（株）製部分けん化ポリビニルアルコール：けん化度88mol%、重合度1000以下）の15%水溶液60部と、ブチルアクリレート55部、メチルメタクリレート42部及びメタクリル酸3部よりなる混合物をそれぞれ180分間を要して滴下して共重合せしめ、更に同温度で30分間保持して重合を完結せしめた。次いで30℃に冷却し、28%アンモニア水とイオン交換水とでpH8.0、固形分45%に調整した。

【0036】合成例2（合成樹脂水性エマルジョン2の製造）

攪拌装置、温度計及び還流冷却器を備えた反応容器中に、イオン交換水100部、エマル10（花王（株）製のアニオン系乳化剤：ラウリル硫酸ソーダ）1部及びエマルゲン940（花王（株）製のノニオン系乳化剤：ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル）4部を仕込み、窒素気流下で80℃に加熱、攪拌しながら過硫酸カリウム0.5部を仕込んだ。次いで、2-エチルヘキシルアクリレート50部、メチルメタクリレート48部及びメタクリル酸の2部よりなる単量体混合物を3時間かけて滴下した。

【0037】滴下終了後、さらに過硫酸カリウム0.1部を加えて80℃に2時間保持してから室温まで冷却し、14%アンモニア水とイオン交換水とでpHを8.7に、固形分を45%に調整した。

【0038】合成例3（メラミンサルホン酸塩のホルマリン縮合物の製造）

攪拌装置、温度計及び還流冷却器を備えた反応容器中に、イオン交換水4.9部、メラミン4.2部、3.7%ホルマリン81部、亜硫酸水素ナトリウム2.6部、水酸化ナトリウム4.4部を仕込み、反応系のpHを13.0と

してから75℃に昇温し、同温度に2.5時間保持した。

【0039】次いで、反応系内の温度を55℃とし、7.1部の濃硫酸を100部の水で希釈したものを1時間かけて滴下しpHを4.4とした。

【0040】更に、同温度に1時間保持したところで、反応混合物が粘調となり、つまり25℃におけるブルックフィールド粘度は15000mPa・sを示した。この時点で、150部の水を添加して更に同温度に3時間保持した。

【0041】しかるのち、水酸化ナトリウムの5部と水の70部とを添加して室温まで冷却した。

【0042】固形分20%、粘度180mPa・s、pH11.2、重量平均分子量30万、無色半透明液状のメラミンサルホン酸塩のホルマリン縮合物を得た。

【0043】合成例4（エチレン-酢酸ビニル共重合合成樹脂水性エマルジョンの製造）

ステンレス系耐圧反応器にイオン交換水123.5部、ネオベレックスF-25（花王（株）製アニオン系乳化剤：ドデシルベンゼンサルホン酸ソーダ）2部、エマルゲン940（花王（株）製ノニオン系乳化剤：ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル）1.5部、ゴーセノールGL-05（日本合成化学工業（株）製部分けん化ポリビニルアルコール：けん化度88mol%、重合度1000以下）4.0部、ゴーセノールGH-17（日本合成化学工業（株）製部分けん化ポリビニルアルコール：けん化度88mol%、重合度1500以上）4.0部を仕込み、75〜80℃に加熱、攪拌して充分溶解せしめ、40℃まで冷却後酢酸ビニル85部を加え攪拌して乳化せしめた。

【0044】更に、ピロ亜硫酸ソーダ0.5部と硫酸第二鉄0.01部を加え、耐圧反応器を密閉し窒素で系内を置換後、エチレンで系内を1.5気圧にまで加圧した。40℃に系内の温度を保ち攪拌をしながら過硫酸アンモニウム0.5部及び28%アンモニア水0.5部を水10部に溶解したものを4時間かけて滴下し、更に同温度で3時間保持し重合を完結せしめた。

【0045】得られた合成樹脂水性エマルジョン3は固形分44.6%、pH5.5、酢酸ビニル：エチレン（共重合比）=85：15（得られた合成樹脂水性エマルジョンのエステル基を80℃で1mol/dm<sup>3</sup>の水酸化ナトリウム水溶液により加水分解し、塩基の消費量より算出。）であった。

【0046】実施例1

合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1をイオン交換水で固形分20%に希釈し、噴霧装置として2流体ノズルを装備したバネ衝撃波乾燥装置（大阪富士工業（株）製バルコン（Pulcom）25型：定格熱流量：83.7MJ/h）を用いて、以下の条件で乾燥し樹脂粉末を得た。乾燥室内部、配管、サイクロン等の樹脂粉

末の極わずかな堆積が認められたが、箒等で簡単に壁面より除去可能であった。得られた樹脂粉末の水分率、粒子径、水への再分散性を試験した結果を第1表に示した。

#### 【0047】乾燥条件

燃焼量 : 51.1 MJ/h

二次空気量 : 750 m<sup>3</sup>/h

噴霧圧力 : 600 kPa

乾燥室内温度 : 50℃

原料供給量 : 15 kg/h

#### 【0048】実施例2

合成例2で得られた合成樹脂水性エマルジョン2をイオン交換水で固形分20%に希釈し、乾燥粉末化した。乾燥装置、乾燥条件は実施例1と同様の条件とした。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉末の堆積が認められたが、箒等で簡単に壁面より除去可能であった。結果を第1表に示した。

#### 【0049】実施例3

合成例2で得られた合成樹脂水性エマルジョン2の100部にゴーゼノールGL-05(日本合成化学工業(株)製部分けん化ポリビニルアルコール:けん化度88mol%、重合度100以下)の15%水溶液30部を添加、よく混合した。更にイオン交換水で固形分を20%に希釈し、乾燥粉末化した。乾燥装置、乾燥条件は実施例1と同様の条件とした。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉末の極わずかな堆積が認められたが、箒等で簡単に壁面より除去可能であった。結果を第1表に示した。

#### 【0050】実施例4

合成例2で得られた合成樹脂水性エマルジョン2の100部に合成例3で得られたメラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物2.5部を添加、よく混合した。更にイオン交換水で固形分20%に希釈し、乾燥粉末化した。乾燥装置、乾燥条件は実施例1と同様の条件とした。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉末の極わずかな堆積が認められたが、箒等で簡単に壁面より除去可能であった。結果を第1表に示した。

#### 【0051】実施例5

合成例4で得られた合成樹脂水性エマルジョン3をイオン交換水で固形分20%に希釈し、乾燥粉末化した。乾燥装置、乾燥条件は実施例1と同様の条件とした。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉末の堆積が認められたが、箒等で簡単に壁面より除去可能であった。結果を第1表に示した。

#### 【0052】実施例6

燃焼量と二次空気量を調節することにより乾燥室内温度を75℃に設定し乾燥した以外は、実施例1と同様な方法で合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1を乾燥、樹脂粉末を得た。結果を第1表に示した。

#### 【0053】実施例7

合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1をパルス衝撃波乾燥装置(J.Jireh Corporation(米国)製Pulse Dryer)を用いて、乾燥室内温度75℃、原料供給量8 kg/hの条件で乾燥、樹脂粉末を得た。結果を第1表に示した。

#### 【0054】乾燥条件

燃焼量 : 46.4 MJ/h

二次空気量 : 280 m<sup>3</sup>/h

乾燥室内温度 : 75℃

原料供給量 : 8 kg/h

#### 【0055】実施例8

燃焼量と二次空気量を調節することにより乾燥室内温度を90℃に設定し乾燥した以外は、実施例1と同様な方法で合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1を乾燥、樹脂粉末を得た。結果を第1表に示した。

#### 【0056】比較例1

合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1をイオン交換水で固形分30%に希釈し、ディスク型噴霧器を装備したスプレッドライヤー(大川原化工機(株)製、OC-16型)を用い、以下の条件で乾燥、樹脂粉末化を行った。少量の樹脂粉末が得られたが、壁面に樹脂の溶融付着が認められ、溶剤による洗浄が必要であった。結果を第1表に示した。

#### 【0057】乾燥条件

噴霧器ディスク回転数 : 20000 rpm

熱風乾燥室入口温度 : 100℃

熱風乾燥室出口温度 : 65℃

原料供給量 : 5.0 kg/h

【0058】【水分率の評価方法】樹脂粉末約4gをブリキシャーレに採取し、精密天秤で採取重量を測定する。50℃保温した真空乾燥機で4時間減圧乾燥後の重量を測定し、加熱減量を以て水分率とした。

【0059】【粒子径評価方法】SEM(走査型電子顕微鏡)を測定し、粉末粒子の外観、融着状態を観察した。

#### 【0060】【水への再分散性評価方法】

A法 : 200 ml ビーカーに20 gの樹脂粉末と80 gの蒸留水を入れ、攪拌機を用い、5000 rpmで5分間攪拌し、再分散性を評価した。

B法 : ガラス棒を用い5分間で攪拌する以外はA法と同様な配合方法で、再分散性を評価した。

【0061】再分散性 : ○ : 乾燥前のディスバージョンと同様な分散液が得られる。

○ : 大部分の樹脂粉末が水へ分散し、分散液が均一で樹脂の沈降はわずかである。

△ : 樹脂粉末は水へ分散するが、経時的な樹脂沈降物が多い。

× : 攪拌を中止すると直ぐに再分散液が透明な層と沈降した樹脂粉末の2層に分離してしまう。

50 【0062】

【表1】

	合成樹脂水性エマルジョン	乾燥後の状態	乾燥温度 (℃)
実施例1	合成例1	Pulse Dryer (Pulcon)	50
実施例2	合成例2	Pulse Dryer (Pulcon)	50
実施例3	合成例2+PVA	Pulse Dryer (Pulcon)	50
実施例4	合成例2+合成例3	Pulse Dryer (Pulcon)	50
実施例5	合成例4	Pulse Dryer (Pulcon)	50
実施例6	合成例1	Pulse Dryer (Pulcon)	75
実施例7	合成例1	Pulse Dryer (Jirsh)	75
実施例8	合成例1	Pulse Dryer (Pulcon)	90
比較例1	合成例1	Spray Dryer	100

【0063】

【表2】

	乾燥機内への樹脂 付着	水分率 (%)	SEM観察 (大凡の粒子径の範囲)	水分分散性	
				A法	B法
実施例 1	軽微 容易に除去	2.2	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 $\mu$ m)	◎	◎
実施例 2	軽微 容易に除去	1.8	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 $\mu$ m)	○	△
実施例 3	軽微 容易に除去	2.0	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 $\mu$ m)	◎	◎
実施例 4	軽微 容易に除去	1.8	粒子融着の少ない真球状粒 子 (1~20 $\mu$ m)	◎	◎
実施例 5	軽微 容易に除去	2.3	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 $\mu$ m)	◎	◎
実施例 6	軽微 容易に除去	0.7	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 $\mu$ m)	○	○
実施例 7	軽微 容易に除去	0.4	粒子融着のない真球状粒子 (1~50 $\mu$ m)	◎	○
実施例 8	軽微 容易に除去	0.4	粒子融着の少ない真球状粒 子 (0~20 $\mu$ m)	△	×
比較例 1	付着大 除去が困難	1.4	粒子同士が凝着した中空粒 子 (5~100 $\mu$ m)	×	×

【0064】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の合成樹脂水性エマルジョンをバルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末樹脂とする方法によれば、乾燥室壁面への樹脂付着もなく、また粉末粒子の熱融着もなく樹脂粉末が得られることが分かる。更に、得られた樹脂粉末は水への再分散性が極めて優れることが分かる。

【0065】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のバルス衝撃波乾燥装置の概略図を含む

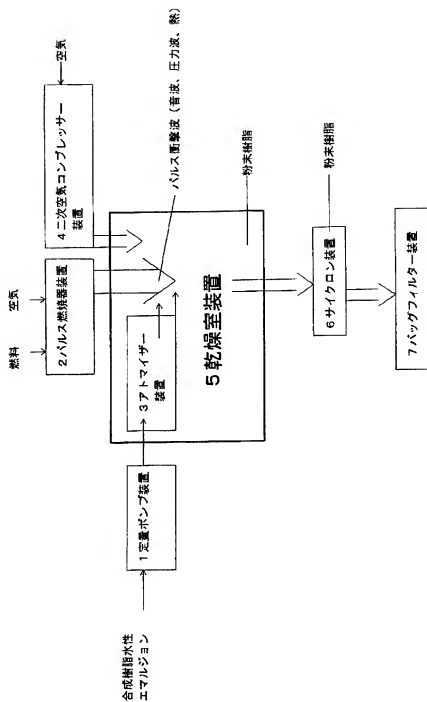
フローチャートである。

【符号の説明】

- 1…定量ポンプ装置
- 2…バルス発生器装置
- 3…アトマイザー装置
- 4…2次空気用コンプレッサー
- 5…乾燥室装置
- 6…サイクロン装置
- 7…バックフィルター装置



【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 61:32)

101:00

識別記号

F I